

PCT
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



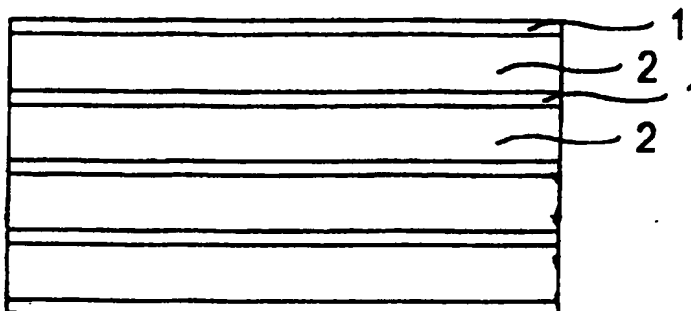
| | | |
|---|--|---|
| (51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : H01L 41/24, 41/083, C04B 35/472 | A1 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/40537 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 30. Oktober 1997 (30.10.97) |
| (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE97/00463 (22) Internationales Anmeldedatum: 10. März 1997 (10.03.97) (30) Prioritätsdaten: 196 15 695.5 19. April 1996 (19.04.96) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Wittelsbacherplatz 2, D-80333 München (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): CRAMER, Dieter [DE/DE]; Valleyerweg 10, D-83607 Holzkirchen (DE). HELLE- BRAND, Hans [DE/DE]; Triester Strasse 13/0, D-81669 München (DE). LUBITZ, Karl [DE/DE]; Röntgenstrasse 20, D-85521 Ottenbrunn (DE). | (81) Bestimmungsstaaten: CA, CN, JP, KR, RU, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. | |

(54) Title: MONOLITHIC MULTILAYER PIEZOELECTRIC ACTUATOR AND ITS PROCESS OF PRODUCTION

(54) Bezeichnung: MONOLITHISCHER VIELSCHICHT-PIEZOAKTOR UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG

(57) Abstract

A monolithic piezoelectric actuator is made of stoichiometric PZT ceramics (2) with low A-site doping and silver- and palladium-containing electrode layers (1). The piezoelectric actuator has improved mechanical resistance and good piezoelectric properties. The disclosed production process leads to optimum grain sizes and optimum piezoelectric properties, independently from B-site doping, and makes it possible to produce multilayer piezoelectric actuators which can be used at high temperatures of up to 150 °C.



(57) Zusammenfassung

Es wird ein monolithischer Piezoaktor aus einer stöchiometrischen PZT-Keramik (2) mit niedriger A-Platz-Dotierung, Silber- und Palladium-haltigen Elektrodenschichten (1) vorgeschlagen, der eine verbesserte mechanische Festigkeit bei guten piezoelektrischen Eigenschaften zeigt. Das Herstellverfahren führt unabhängig von einer B-Platz-Dotierung in der Keramik zu optimalen Korngrößen und optimalen piezoelektrischen Eigenschaften. Es können Vielschicht-Piezoaktoren mit hohen Anwendungstemperaturen bis 150 °C erhalten werden.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | | | |
|----|------------------------------|----|--------------------------------------|----|--|----|-----------------------------------|
| AL | Albanien | ES | Spanien | LS | Lesotho | SI | Slowenien |
| AM | Armenien | FI | Finnland | LT | Litauen | SK | Slowakei |
| AT | Österreich | FR | Frankreich | LU | Luxemburg | SN | Senegal |
| AU | Australien | GA | Gabun | LV | Lettland | SZ | Swasiland |
| AZ | Aserbaidschan | GB | Vereinigtes Königreich | MC | Monaco | TD | Tschad |
| BA | Bosnien-Herzegowina | GE | Georgien | MD | Republik Moldau | TG | Togo |
| BB | Barbados | GH | Ghana | MG | Madagaskar | TJ | Tadschikistan |
| BE | Belgien | GN | Guinea | MK | Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien | TM | Turkmenistan |
| BF | Burkina Faso | GR | Griechenland | ML | Mali | TR | Türkei |
| BG | Bulgarien | HU | Ungarn | MN | Mongolei | TT | Trinidad und Tobago |
| BJ | Benin | IE | Irland | MR | Mauretanien | UA | Ukraine |
| BR | Brasilien | IL | Israel | MW | Malawi | UG | Uganda |
| BY | Belarus | IS | Island | MX | Mexiko | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| CA | Kanada | IT | Italien | NE | Niger | UZ | Usbekistan |
| CF | Zentralafrikanische Republik | JP | Japan | NL | Niederlande | VN | Vietnam |
| CG | Kongo | KE | Kenia | NO | Norwegen | YU | Jugoslawien |
| CH | Schweiz | KG | Kirgisistan | NZ | Neuseeland | ZW | Zimbabwe |
| CI | Côte d'Ivoire | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | PL | Polen | | |
| CM | Kamerun | KR | Republik Korea | PT | Portugal | | |
| CN | China | KZ | Kasachstan | RO | Rumänien | | |
| CU | Kuba | LC | St. Lucia | RU | Russische Föderation | | |
| CZ | Tschechische Republik | LI | Liechtenstein | SD | Sudan | | |
| DE | Deutschland | LK | Sri Lanka | SE | Schweden | | |
| DK | Dänemark | LR | Liberia | SG | Singapur | | |
| EE | Estland | | | | | | |

Beschreibung

Monolithischer Vielschicht-Piezoaktor und Verfahren zur Herstellung

5

Piezoaktoren bestehen üblicherweise aus mehreren in einem Stapel angeordneten Piezoelementen. Jedes dieser Elemente wiederum besteht aus einer Piezokeramikschiicht, die beiderseits mit metallischen Elektroden versehen ist. Wird an diese Elektroden eine Spannung angelegt, so reagiert die Piezokeramikschiicht mit einer Gitterverzerrung, die entlang einer Hauptachse zu einer nutzbaren Längenausdehnung führt. Da diese wiederum weniger als zwei Promille der Schichtdicke entlang der Hauptachse beträgt, muß zur Erzielung einer gewünschten absoluten Längenausdehnung eine entsprechend höhere Schichtdicke aktiver Piezokeramik bereitgestellt werden. Mit zunehmender Schichtdicke der Piezokeramikschiicht innerhalb eines Piezoelementes steigt jedoch auch die zum Ansprechen des Piezoelementes erforderliche Spannung. Um diese in handhabbaren Grenzen zu erhalten, liegen die Dicken von Piezoeinzelementen in Mehrschichtaktoren üblicherweise zwischen 20 und 200 µm. Ein Piezoaktor muß für eine gewünschte Längenausdehnung daher eine entsprechende Anzahl an Einzelementen bzw. -schichten aufweisen.

25

Bekannte Piezoaktoren in Vielschichtbauweise bestehen daher aus bis zu einigen hundert Einzelschichten. Diese können zu einem Stapel angeordnet und beispielsweise verklebt werden. Aus der US-5 438 232 ist ein Verfahren zum Herstellen von Mehrschichtaktoren durch Verkleben von Einzelaktoren mit Hilfe eines Harzes bekannt. Ein solcher geklebter Stapel zeigt jedoch für viele Anwendung eine zu geringe Steifigkeit, insbesondere wenn mit dem Piezoaktor hohe Kräfte übertragen werden müssen. Ausreichend hohe Steifigkeiten besitzen Piezoaktoren in monolithischer Vielschichtbauweise. Zu deren Herstellung werden Piezokeramikgrünfolien alternierend mit Elektrodenmaterial zu einem Stapel angeordnet und gemeinsam

35

gesintert. Nur so kann ein ausreichend fester Verbund der Einzelschichten im Stapel erzielt werden. Aus einem Artikel von H. Moilanen et al in der Zeitschrift Sensors and Actuators A, 43 (1994) 357 bis 365 ist ein Verfahren zum Herstellen eines Mehrschichtpiezoaktors bekannt, bei dem sowohl die Keramik- als auch die Elektroden-schichten durch alternierendes Übereinanderaufdrucken erzeugt werden. In regelmäßigen Intervallen ist dabei ein Trocknen bzw. ein Vorsintern bei Temperaturen bis 750°C erforderlich.

Aus einem Artikel von S. Takahashi et al in Ferroelectrics, 1983, Vol. 90. Seiten 181 bis 190, ist ein Verfahren zum Herstellen eines Mehrschichtaktors bekannt, der durch Übereinanderstapeln und Laminieren von mit Elektroden-schichten bedruckten keramischen Grünfolien und abschließendes Sintern des Stapels erhalten wird.

Bei der Herstellung monolithischer Vielschichtpiezoaktoren müssen bei der Einstellung der Verfahrensbedingungen insbesondere beim Sinterprozeß die Materialeigenschaften sowohl der Piezokeramik als auch des Elektrodenmaterials berücksichtigt werden. Probleme bereitet beispielsweise die optimale Sinter-temperatur für Piezokeramik, die zur Erzielung optimaler Korngrößen und damit optimaler piezoelektrischer Eigenschaften in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Piezokeramik bei über 1250°C liegen kann. Bei einer solch hohen Sinter-temperatur läßt sich nur Platin als Elektrodenmaterial verwenden. Dieses zeigt eine schwache Wechselwirkung mit der Keramik und läßt sich mit den meisten Piezokeramikmaterialien zusammen verwenden. Nachteilig sind jedoch die hohen Materialkosten für Platin, sowie die begrenzte Festigkeit an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Piezokeramik.

Verwendet man als Elektrodenmaterial das kostengünstige und bei Vielschichtkondensatoren übliche Ag/Pd, so ist die Sinter-temperatur durch den Schmelzpunkt der Legierung begrenzt, der beispielsweise (bei Ag/Pd 70/30) unter 1130°C liegen

kann. Damit ist man auf Piezokeramikmaterialien beschränkt, deren optimale Sintertemperatur maximal beim Schmelzpunkt der Legierung liegt. Solche Piezokeramiken enthalten zur Herabsetzung der optimalen Sintertemperatur B-Platz Dotierungen von typisch 20 bis 50 Prozent zum Bleizirkonattitanat (PZT)-Grundmaterial. Als Nachteil muß bei diesen Keramiken eine erniedrigte Curietemperatur in Kauf genommen werden, die die maximale Anwendungstemperatur des Piezoaktors begrenzt. Außerdem zeigt sich auch bei dieser Materialkombination eine begrenzte Festigkeit im Stapel an der Grenzfläche Piezokeramik/Elektrode.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Herstellungsverfahren für einen Piezoaktor in monolithischer Vielschichtbauweise anzugeben, welcher nicht auf Piezokeramikmaterial mit niedriger Curie- und Anwendungstemperatur begrenzt ist, welcher trotzdem gute piezoelektrische Eigenschaften zeigt und welcher außerdem eine hohe mechanische Verbundfestigkeit besitzt.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß mit einem Verfahren nach Anspruch 1 gelöst. Besondere Ausgestaltungen der Erfindung sind weiteren Ansprüchen zu entnehmen.

Mit der Erfindung wird erstmals ein Piezoaktor hergestellt, der unabhängig von einer gegebenenfalls vorhandenen Dotierung auf einem B-Platz mit einer Silber/Palladium-haltigen Elektrodenschicht optimale Korngrößen in den Piezokeramikschichten aufweist. Die Piezoaktoren besitzen die optimalen Werte, die man von einer unter optimalen Bedingungen und getrennt von der Elektrodenschicht gesinterten Piezokeramikschicht der gleichen Zusammensetzung kennt und erwartet. Dabei weist der Piezoaktor eine monolithische Bauweise auf, bei der Piezokeramikgrünfolien und Elektrodenschichten gemeinsam gesintert wurden und daher eine hohe Festigkeit in der Verbindung zwischen Elektrodenschicht und Keramikschicht aufweisen. Die zum Beispiel aus einer Silber/Palladium-Legierung bestehende

Elektrodenschicht bleibt beim Sinterprozeß unversehrt, da dieser unterhalb der Schmelztemperatur des Elektrodenmaterials durchgeführt werden kann. Überraschend ist insbesondere, daß auf diese Weise auch ein Piezoaktor erhalten werden kann, 5 der eine niedrige oder ganz fehlende B-Platzdotierung, kostengünstige Silber/Palladium-Elektrodenschichten, hohe Korngrößen und gute piezoelektrische Eigenschaften der Piezokeramiksichten bei gleichzeitiger hoher Verbundfestigkeit der Einzelschichten im Stapel miteinander vereint. Auf diese Weise 10 können insbesondere auch Piezoaktoren erhalten werden, die eine hohe Curietemperatur besitzen, was einen Einsatz des Piezoaktors bei höheren Einsatztemperaturen ermöglicht. Dies war bisher nicht bekannt, da Piezokeramiken mit hohen Curie-Temperaturen höhere Sintertemperaturen erfordern, als mit dem 15 niedrigen Schmelzpunkt der verwendeten Elektrodenschichten bislang möglich waren. Nicht optimale Sinterbedingungen bei zu niedriger Sintertemperatur behindern aber das Kornwachstum und ergeben Piezokeramiken mit schlechten piezoelektrischen Eigenschaften. Gute piezoelektrische Eigenschaften dagegen 20 werden erhalten, wenn wie beim erfindungsgemäßen Piezoaktor die Korngrößen der Piezokeramiksichten im gleichen Bereich von 2 bis 10 μm liegen, wie er bei der Sinterung der Keramik allein, das heißt ohne Elektroden, mit höherer optimaler Sintertemperatur erreicht wird.

25 Zur ebenfalls erfindungsgemäßen Herstellung des Piezoaktors wird von einem bekannten Verfahren zum Herstellen monolithischer Mehrschichtbauelemente ausgegangen, bei dem mit Elektrodenmaterial versehene Piezokeramik-Grünfolien alternierend 30 übereinander gestapelt und anschließend zusammengesintert werden. Erfindungsgemäß wird von einem Piezokeramikpulver des Typs Bleizirkonattitanat (PZT) ausgegangen, welches eine stöchiometrische Zusammensetzung aufweist. Zusätzlich zu dieser stöchiometrischen Zusammensetzung wird ein geringer Anteil eines heterovalenten A-Platz Dotierstoffs in Höhe von 1 35 bis 5 Mol-Prozent sowie ein weiterer Überschuß von zusätzlichen 1 bis 5 Mol-Prozent Bleioxid zugegeben. Außerdem wird

ein Silber- und Palladium-haltiges Elektrodenmaterial verwendet. Der Stapel wird anschließend laminiert und unter kontrollierten Bedingungen in oxidierender Atmosphäre gesintert, wobei die Sintertemperatur maximal den Schmelzpunkt des Silber- und Palladium-haltigen Elektrodenmaterials erreichen darf. Die Sinterung wird so durchgeführt, daß stöchiometrisch überschüssiges Bleioxid abdampft und daß außerdem Silber aus den Elektroden-schichten in die Piezokeramikschichten eindiffundiert, wobei eine stöchiometrische Piezokeramikzusammensetzung erhalten wird.

Die Erfindung geht auf die überraschende Erkenntnis zurück, daß eine überstöchiometrische A-Platz-Dotierung, beispielsweise durch ein höherwertiges Selten-Erden-Metall, während des Sinterverfahrens durch Eindiffusion von Silber aus den Elektroden-schichten ausgeglichen werden kann. Voraussetzung dafür ist jedoch, daß dabei gleichzeitig ein stöchiometrischer Überschuß an Bleioxid vorliegt. Als Erklärung dafür wird vermutet, daß überschüssiges Bleioxid während des Sinterprozesses flüssige Phasen innerhalb des sich ausbildenden Piezokeramikgefüges erzeugt, die die Eindiffusion von Silber unterstützen. Überraschend ist ferner, daß der Diffusionsprozeß des Silbers quasi selbstregulierend ist. Triebkraft für den Diffusionsprozeß ist die heterovalente Fehlbesetzung der A-Plätze im PZT-Kristallgitter, die durch das einwertige Silber ausgeglichen werden. Bei Erreichen einer stöchiometrischen Zusammensetzung entfällt die Triebkraft, so daß weitere Eindiffusion von Silber unterbleibt. Überraschend an dem Verfahren ist weiterhin, daß trotz einer maximalen Sintertemperatur von beispielsweise 1130°C für eine 70/30 Silber/Palladium-Legierung hohe Korngrößen in der Piezokeramik erhalten werden. Es wird vermutet, daß der Einbau des Silbers in die Piezokeramik das Kornwachstum unterstützt. Trotz einer um 150 bis 200° erniedrigten Sintertemperatur werden solche hohen Korngrößen und gute piezoelektrische Werte erzielt, wie in einem bei optimalen Bedingungen und ohne Elektroden gesinterten Bauteil, bei dem entsprechend höhere Sintertemperatur

ren gewählt werden können. Auch das Erreichen einer optimalen Dichte von zumindest 96 Prozent wird zu niederen Temperaturen hin verschoben.

- 5 Durch den in Piezokeramikpulver eingestellten Bleioxidüberschuß wird ein weiteres vorteilhaftes Ergebnis erzielt. An der Grenzfläche Piezokeramik/Elektrodenschicht bildet sich durch Eindiffusion von Palladium eine Pd-Pb-O-haltige Phase aus, die nach der Sinterung im Grenzflächenbereich in Korn-
- 10 grenzzwickeln nachgewiesen werden kann. Es wird vermutet, daß diese Phasen für die festgestellte verbesserte Haftung zwischen Keramik- und Elektrodenschichten im Stapel verantwortlich sind.
- 15 In vorteilhafter Weise wird die Sinterung in oxidierender Atmosphäre durchgeführt. Ist die maximale Sintertemperatur erreicht, wird eine Haltephase bei dieser maximalen Temperatur von 30 bis 120 Minuten eingehalten.
- 20 Vorzugsweise werden unabhängig voneinander sowohl der Bleiüberschuß als auch die überschüssige A-Platz-Dotierung auf 1 bis 3 Mol-Prozent eingestellt. Zur A-Platz-Dotierung wird eine Seltene Erde ausgewählt, vorzugsweise Lanthan oder Neodym.
- 25 Im folgenden wird die Erfindung anhand von zwei Ausführungsbeispielen und den dazugehörigen drei Figuren näher erläutert.

Figur 1 zeigt einen schematischen Querschnitt durch einen alternierenden Piezokeramik/Elektrodenstapel nach der Sinterung,

30

Figur 2 zeigt eine Meßkurve für den Silbergehalt einer Piezokeramiksicht über die Schichtdicke nach der Sinterung.

35

Figur 3 zeigt ausschnittsweise einen Bereich in der Nähe der Elektrodenschicht/Piezokeramikschnittgrenzfläche nach der Sinterung.

- 5 1. Herstellung eines Piezoaktors aus einer Piezokeramik mit hoher Curietemperatur von 330°C.

Es wird ein Piezokeramikpulver vorbereitet, welches eine nominale Zusammensetzung $\text{Pb}_{0,98} \text{Nd}_{0,02} (\text{Zr}_{0,54} \text{Ti}_{0,46}) \text{O}_{3,01}$ aufweist. Die möglichst homogen gemischten Ausgangsmaterialien können nach bekannten Verfahren hergestellt werden und beispielsweise nach dem Mixed Oxide-Verfahren oder auf chemischen Routen dargestellt werden, beispielsweise nach dem Sol-Gel-Verfahren, dem Citrat-Verfahren, dem Oxalat-Verfahren oder über sonstige metallorganische Vorläuferverbindungen. Während für das Mixed Oxide-Verfahren sämtliche für die Keramik vorgesehenen Kationen in Form ihrer Oxide miteinander vermischt und anschließend in PZT überführt werden, gehen andere Herstellungsverfahren von gemischten Lösungen metallorganischer Verbindungen der gewünschten Kationen aus. Durch Fällung aus Lösung oder durch allmähliches Eindicken im sogenannten Sol-Gel-Verfahren wird eine äußerst homogene Verteilung der Kationen im späteren Feststoff erzielt.

- 25 Nach der Calzinierung wird erneut gemahlen, homogenisiert und anschließend mit einem organischen Binder vermischt. Mit dem so erhaltenen Schlicker werden anschließend Grünfolien gezogen oder gegossen. Nach Trocknen der Grünfolien werden diese mit Elektrodenmaterial versehen, beispielsweise mit einer Paste bedruckt, die Partikel einer Silber/Palladium-Legierung (70/30 Masseverhältnis) in einem Binder bei insgesamt druckbarer Konsistenz enthält.

- Die Piezokeramik-Grünfolien werden in einer Dicke hergestellt, die unter Berücksichtigung eines linearen Schwunds bei der Sinterung von typischerweise 15 Prozent eine Piezokeramikdicke von 20 bis 200 µm ergibt. Für die Elektroden-

schicht wird soviel Elektrodenmaterial aufgedruckt, daß sich nach der Sinterung eine ca. 2 bis 3 μm dicke Elektroden-
schicht ergibt. Bei einem kleinen Schichtdickenverhältnis
Elektrodenschicht/Piezokeramiksicht muß entsprechend mehr
5 Elektrodenmaterial aufgedruckt werden, damit der zu einem
Elektrodenmaterialverlust führende Prozeß der Silbereindiffu-
sion kompensiert werden kann. Die Elektroden-
schicht kann da-
bei ganzflächig oder in einem beliebigen jedoch möglichst
feinen Raster aufgedruckt werden.

10

Die mit Elektrodenmaterial bedruckten Piezokeramik-Grünfolien
werden anschließend übereinander gestapelt, wobei sich eine
alternierende Anordnung von Piezokeramiksicht und Elektro-
denschicht ergibt. Durch einen Laminierprozeß unter Druck und
15 erhöhter Temperatur wird der Stapel vorverdichtet und zeigt
danach bereits ausreichend Zusammenhalt, so daß er als Stapel
gehandhabt werden kann. In diesem Stadium ist es auch mög-
lich, einen Stapel größerer Grundfläche nach dem Laminieren
in mehrere identische Stapel kleinerer Grundfläche aufzutei-
20 len, beispielsweise durch Schneiden oder Stanzen. Mehrere
solcher Teilstapel können wiederum zu einem größeren Stapel
vereinigt werden. Die Gesamtanzahl der für den späteren Pie-
zoaktor erforderlichen Schichten richtet sich nach der Höhe
der Auslenkung, die durch Anlegen einer Spannung mit dem Pie-
zoaktor erzielt werden soll. Da ein einzelnes Piezoelement um
25 typisch 1 bis 2 Promille seiner Dicke ausgelenkt werden kann,
läßt sich die erforderliche Anzahl der Einzelschichten für
einen gewünschten Gesamthub ganz einfach über die Gesamt-
schichtdicke der Piezokeramiksichten (nach dem Sintern) er-
30 rechnen. Für eine gewünschte Anwendung mit 20 μm Hub sind
beispielsweise ca. 150 Piezokeramikeinzelschichten von ca.
100 μm Dicke ausreichend.

Nach dem Laminieren des oder der Stapel wird in oxidierender
35 Atmosphäre bei 1130°C gesintert. Diese maximale Temperatur
wird für ca. 1 Stunde gehalten und danach langsam abgekühlt.

Figur 1: Es wird ein Piezoaktor erhalten, der eine hohe mechanische Verbundfestigkeit und daher eine hohe mechanische Belastbarkeit aufweist. Wie sich anhand von Querschliffen durch den Stapel zeigen läßt, sind die Elektroden-schichten 1 in sich weitgehend zusammenhängend. Es wird daher ein hoher Flächendeckungsgrad erzielt, der ein homogenes elektrisches Feld beim Anlegen einer Spannung ermöglicht. Die Piezokeramiks-schichten 2 weisen hohe Korngrößen von 2 µm bis 10 µm auf. Eine Analyse der Piezokeramik ergibt folgende Zusammensetzung: $Pb_{0,96} Ag_{0,02} Nd_{0,02} (Zr_{0,54} Ti_{0,46}) O_3$. Die Zusammensetzung ist nicht nur stöchiometrisch sondern auch über die gesamte Piezokeramiks-schicht homogen. Dies läßt sich insbesondere an einer Messung der Silberkonzentration mittels Mikroanalyse nachweisen.

Figur 2 zeigt das Profil des Silbergehalts in Abhängigkeit vom Abstand zur Grenzfläche Piezokeramiks-schicht/Elektroden-schicht. Es zeigt sich, daß die Silberkonzentration über die gesamte Schichtdicke äußerst homogen ist.

Figur 3 zeigt in vergrößerter schematischer Querschnittsdarstellung den Grenzflächenbereich Elektroden-schicht/Piezokeramiks-schicht. Gut zu erkennen ist die Körnung 3 der Piezokeramiks-schicht. Die Korngrenz-zwickel 4 an der Grenzfläche zur Elektroden-schicht 1, also die geometrisch durch die Form der Keramik-körner vorgegebenen Zwischenräume weisen eine Phase auf, in der sich Palladium, Blei und Sauerstoff nachweisen läßt. Diese Phase kann bis zu einer Entfernung von 50 nm bis zu einigen µm von der Grenzfläche zur Elektroden-schicht nachgewiesen werden. Es wird angenommen, daß die Elektroden-schicht 1 mit Hilfe dieser Phase mit der Piezokeramiks-schicht 2 verzahnt und zu deren erfindungsgemäß erhöhter Festigkeit beiträgt. Tiefer innerhalb der Piezokeramiks-schicht oder etwa in den Piezokeramik-körnern 3 kann kein Palladium nachgewiesen werden.

Der Piezoaktor dieser Zusammensetzung ist für Anwendungstemperaturen bis ca. 150° C geeignet.

Herstellung einer Piezokeramikschiicht mit niedriger Curietemperatur von 170°C.

Es wird ein Piezokeramikpulver der nominalen Zusammensetzung $\text{Pb}_{0,99} \text{La}_{0,01} \{ \text{Zr}_{0,30} \text{Ti}_{0,36} (\text{Ni}_{1/3} \text{Nb}_{2/3})_{0,34} \} \text{O}_{3,005}$ nach bekannten Methoden hergestellt. Entsprechend dem ersten Ausführungsbeispiel werden daraus Grünfolien bereitet, mit Elektrodenmaterial versehen, zu den entsprechenden Stapeln geschichtet, laminiert und bei gleichen Bedingungen gesintert. Es wird ein Piezoaktor von hoher Festigkeit erhalten, für den eine Curietemperatur von 170°C bestimmt wird. Damit kann dieser Aktor in einem Temperaturbereich bis maximal ca. 80°C verwendet werden. Die Piezokeramikschiichten 2 weisen nach der Sinterung die folgende stöchiometrische Zusammensetzung auf: $\text{Pb}_{0,98} \text{Ag}_{0,01} \text{La}_{0,01} \{ \text{Zr}_{0,30} \text{Ti}_{0,36} (\text{Ni}_{1/3} \text{Nb}_{2/3})_{0,34} \} \text{O}_3$.

Diese Piezokeramik bzw. der daraus hergestellte Piezoaktor in Mehrschichtbauweise besitzt, wie aus der Formel erkenntlich, eine komplexe Dotierung für den B-Platz. Dadurch wird eine Piezokeramik mit verbesserten piezoelektrischen Eigenschaften erhalten, die insbesondere eine erhöhte relative Auslenkung zeigt.

Zu diesen an sich bekannten Eigenschaftsverbesserungen kommt als erfindungsgemäße Eigenschaft hinzu, daß sich auch hier eine verbesserte Festigkeit im Verbund des Piezoaktors zeigt. Auch diese Keramikzusammensetzung ist nach dem Sintern stöchiometrisch, da die überschüssige (La)-Dotierung während des Sinterns durch Eindiffusion von Silber ausgeglichen wird, und überschüssiges Bleioxid durch Verdampfen aus der Keramik entweicht. Auch hier ergibt sich ein gleichmäßiger Silbergehalt über die Keramikschicht, während Palladium wiederum nur in grenzflächennahen Bereichen in Form der bereits beim er-

sten Ausführungsbeispiel genannten Pd-Pb-O-haltigen Phasen in den Korngrenzzwickeln 4 nachgewiesen werden kann.

Mit der Erfindung ist es möglich, einen monolithischen Piezo-
5 aktor in Vielschichtbauweise darzustellen, der gegenüber be-
kannten Piezoaktoren eine verbesserte Verbundfestigkeit
zeigt, der mit kostengünstigeren Silber/Palladium-haltigen
Elektrodenschichten erzeugt werden kann und der völlig unab-
hängig von einer gegebenenfalls vorhandenen B-Platz-Dotierung
10 auch unterhalb einer an sich optimalen Sintertemperatur zu
einer hochwertigen Keramik mit guten piezoelektrischen Eigen-
schaften gesintert werden kann. Damit ist es insbesondere
möglich, Vielschichtaktoren mit Anwendungstemperaturen bis
150°C, hoher mechanischer Belastbarkeit und hoher Zuverläs-
15 sigkeit auch im dynamischen Betrieb herzustellen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Piezoaktors in monolithischer Vielschichtbauweise,

- 5 - bei dem zur Herstellung von Piezokeramik-Grünfolien von einem stöchiometrischen Piezokeramikpulver vom Typ PZT ausgegangen wird, zu dem ein stöchiometrischer Überschuß eines heterovalenten Seltenerdmetalls bis zu einem Gesamtgehalt von 1 bis 5 mol% und ein stöchiometrischer Überschuß von
10 zusätzlichen 1-5 mol% an Bleioxid zugegeben wird
- bei dem auf die Grünfolien Elektrodenschichten aus einer silber- und palladiumhaltigen Paste aufgebracht werden
- bei dem die Grünfolien so übereinander gestapelt und anschließend laminiert werden, daß sich im Stapel eine alter-
15 nierende Abfolge von Grünfolien und Elektrodenschichten ergibt,
- bei dem der laminierte Stapel unter kontrollierten Sinterbedingungen so gesintert wird, daß überschüssiges Bleioxid abdampft und die überstöchiometrische Seltenerd-Dotierung
20 durch Eindiffusion von Silber aus den Elektrodenschichten kompensiert wird,
- bei dem die Sinterung bei einer maximalen Temperatur von 1130°C in oxidierender Atmosphäre durchgeführt wird,
- bei dem während der Sinterung eine Haltephase bei der maxi-
25 malen Temperatur von 30 bis 120 Minuten eingehalten wird,
- wobei stöchiometrische Piezokeramikschichten (2) mit homogener Silber-Dotierung erhalten werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1,

- 30 bei dem der PbO Überschuß auf 1 bis 3 mol% eingestellt wird.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2,

- bei dem für eine gewünschte Dicke der Elektrodenschichten (1) von 2-4 µm (nach dem Sintern) beim Aufbringen der Elektroden-
35 schichten eine höhere Schichtdicke als Schichtdickenvorhalt gewählt wird, die den späteren Schichtdickenverlust durch das Eindiffusion von Silber in die Piezokeramikschicht aus-

gleich, und wobei der Schichtdickenvorhalt proportional zum Schichtdickenverhältnis Piezokeramiksicht/Elektrode und zum Dotierstoffgehalt des Seltenerdmetalls bestimmt wird.

- 5 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
bei dem als Seltenerdmetall La oder Nd im stöchiometrischen
Überschuß zum Piezokeramikpulver zugegeben wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
- 10 bei dem ein Piezokeramikpulver eingesetzt wird, das eine komplexe B-Platzdotierung besitzt.

1/1

FIG 1

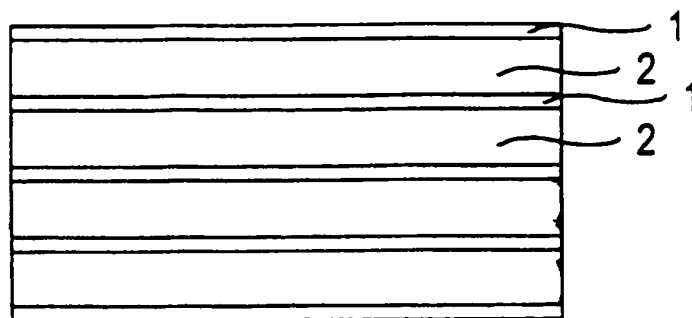


FIG 2

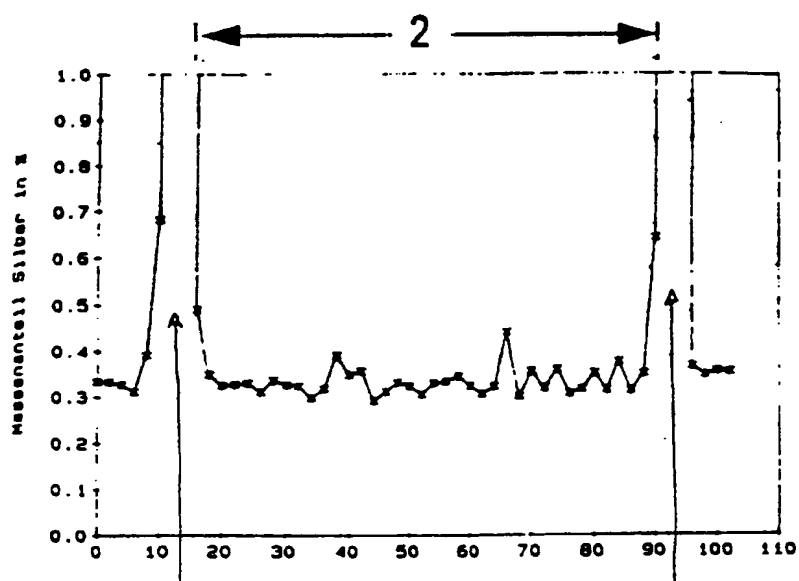
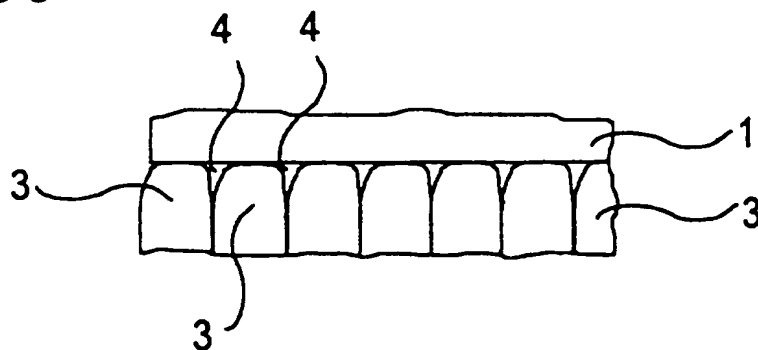


FIG 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/DE 97/00463

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 H01L41/24 H01L41/083 C04B35/472

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 H01L C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| A | WO 92 17420 A (AMERICAN SUPERCONDUCTOR CORP) 15 October 1992 see abstract see page 5, paragraph 3 - page 6, paragraph 3 | 1 |
| A | --- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 285 (E-642), 4 August 1988 & JP 63 062280 A (TOYOTA MOTOR CORP), 18 March 1988, see abstract | 1 |
| A | --- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 018 (E-873), 16 January 1990 & JP 01 260870 A (TORAY IND INC), 18 October 1989, see abstract ----- | 4 |

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 July 1997

Date of mailing of the international search report

30 -07- 1997

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Pelsers, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 97/00463

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| WO 9217420 A | 15-10-92 | EP 0705228 A | 10-04-96 |
| | | JP 6506184 T | 14-07-94 |
| | | US 5318725 A | 07-06-94 |
| ----- | | | |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter nales Aktenzeichen

PCT/DE 97/00463

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 H01L41/24 H01L41/083 C04B35/472

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 H01L C04B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| A | WO 92 17420 A (AMERICAN SUPERCONDUCTOR CORP) 15.Oktober 1992 siehe Zusammenfassung siehe Seite 5, Absatz 3 - Seite 6, Absatz 3 | 1 |
| A | --- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 285 (E-642), 4.August 1988 & JP 63 062280 A (TOYOTA MOTOR CORP), 18.März 1988, siehe Zusammenfassung | 1 |
| A | --- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 018 (E-873), 16.Januar 1990 & JP 01 260870 A (TORAY IND INC), 18.Oktober 1989, siehe Zusammenfassung ----- | 4 |



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

15.Juli 1997

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

30 -07- 1997

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2220 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Pelsters, L

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

* Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 97/00463

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| WO 9217420 A | 15-10-92 | EP 0705228 A | 10-04-96 |
| | | JP 6506184 T | 14-07-94 |
| | | US 5318725 A | 07-06-94 |
| ----- | | | |